

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
 MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE
 SERVICE
 de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P. V. n° 979.188



Classification internationale :

Procédé pour rendre transparente la matière de base pour papier à calque et papier diazotype intermédiaire au moyen de polypropènes.

Société dite : GENERAL ANILINE & FILM CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 22 juin 1964, à 16^h 18^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 12 avril 1965.

(*Bulletin officiel de la Propriété industrielle*, n° 21 de 1965.)

(*Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 24 juin 1963, sous le n° 290.185, au nom de M. Joseph Ferdinand KOSALEK.*)

La présente invention se rapporte à un procédé pour rendre transparente la matière de base pour papier utilisée dans les papiers à calque, dans les papiers intermédiaires diazotypes ou certains papiers photographiques par imprégnation du papier à l'aide d'une résine dérivée d'un polymère d'une oléfine à bas poids moléculaire.

Les papiers de la qualité pour calque sont généralement traités pour obtenir une plus grande transparence aux sources de lumière ultra-violette et pour améliorer la vue au travers des tracés superficiels. Les poids de base de ces papiers varient pour satisfaire à la demande des usagers. L'augmentation de transparence résultant du traitement permet de plus grandes vitesses de reproduction des dessins industriels et autres sujets au moyen des nombreuses machines de photocopie dont on dispose dans le commerce. L'opération donnant de la transparence à une telle matière de base pour papier est ainsi un facteur important dans le domaine de la photocopie.

Le fait de donner de la transparence à une matière de base pour papier en vue de la sensibilisation au moyen de formules de diazo est également d'une importance primordiale. En donnant de la transparence à ces bases pour papier on obtient de plus grandes vitesses de ré-impression dans les machines d'« impressions en blanc » utilisées pour l'exposition et le développement des matières diazotypes. Les papiers intermédiaires pour diazo rendus transparents sont généralement utilisés dans la fabrication de reproductions ultérieures sur d'autres matières photosensibles comme les papiers diazotypes normaux, les étoffes, les pellicules, etc., dans les machines pour impressions en blanc.

Les types et qualités de papier brut utilisés pour les papiers à calque et les intermédiaires diazo sensibilisés varient considérablement mais tous peuvent être rendus transparents de manière très avantageuse. Ces papiers peuvent consister en 25, 50 ou 75 % de papier de chiffon, le reste étant

constitué de pâte de bois, par exemple de pâte au sulfite, ou de pâte végétale, par exemple de bambou; le papier peut également consister en 100 % de papier de chiffon ou 100 % de papier au sulfite. Le poids de base de ces papiers peut varier mais le plus communément 500 feuilles de papier 42,5 × 55 cm pèsent 5,45 à 9,0 kg.

On a déjà proposé de rendre transparente la matière première pour papier à calque et pour papiers intermédiaires diazo en les imprégnant au moyen d'une résine telle que le polystyrène, les polyméthylstyrènes et les hydrocarbures aromatiques chlorés comme le diphenyle chloré. Bien qu'on ait obtenu une certaine amélioration au moyen de ces matières les résultats sont loin d'être les meilleurs. Ainsi, dans le cas des papiers à calque, on note que les papiers rendus transparents par les techniques antérieures ont tendance à « ombrer » ou « voiler », ce qui est fonction du pliage et de la rupture des pellicules de résine et de papier. Les lignes d'ombre résultant de cette fracture bloquent la lumière ultra-violette en provoquant la formation de lignes indésirables dans la fabrication des exemplaires sur les autres papiers de reproduction. En outre les papiers à calque et les papiers intermédiaires rendus transparents comme indiqué ci-dessus ont nettement tendance à jaunir sous l'influence de la lumière ultra-violette. Il est absolument nécessaire de ce fait de fournir un milieu donnant de la transparence et ne présentant pas les défauts notés antérieurement chez les papiers rendus transparents.

On a observé qu'en utilisant, comme milieu donnant de la transparence, du polypropène seul ou des mélanges de polypropène avec d'autres résines incolores comme le polyéthylène, le polystyrène ou le méthacrylate de polyméthyle, la matière de base pour papier à calque et papiers diazo intermédiaires est nettement améliorée comparativement aux papiers rendus transparents actuellement en vente. Les papiers rendus transparents au moyen de résines

85 2101 0 73 365 3

Prix du fascicule : 2 francs

[1.399.903]

— 2 —

de polypropylène ou de mélanges avec 10 à 50 % en poids d'autres résines incolores limpides comme indiqué ci-dessus présente une diminution considérable de l'effet d'« ombre » des papiers à calque. De plus la matière première pour papier rendue transparente envisagée ici possède une excellente permanence à la chaleur et ne jaunit pas quand on l'expose à des sources de lumière ultraviolette. De plus, la résine de polypropylène ne forme pas de pellicule dure ce qui facilite la plastification du papier qui le rend mou et pliable.

Enfin, un facteur important dans la fabrication des papiers transparents est le bas prix de la résine de polypropylène.

On trouve sur le marché diverses qualités de polypropylène. Son poids spécifique varie d'environ 0,89 à 0,91. Les polymères utilisables de préférence ont un poids moléculaire moyen de 600 à 1 500. Des exemples de polypropylènes qui se sont montrés particulièrement intéressants sont ceux vendus par l' « Amoco Chemical Corporation » sous les noms de « Amopol C-60, C-100 et C-175 ». Ces liquides ont une viscosité comprise entre 50 et 200 centistokes mesurée à 99 °C. Leur indice de réfraction est compris entre 1,4730 et 1,4770. La qualité C-60 est particulièrement intéressante, son poids moléculaire étant le plus bas, et est utilisable à de plus fortes concentrations et à plus faible viscosité. Les solutions de viscosité inférieure sont très intéressantes pour la pénétration rapide du papier et la plus grande facilité avec laquelle on obtient la transparence. En tout cas les résines de polypropylène en tant que classe sont particulièrement intéressantes parce qu'elles sont essentiellement incolores, inodores, stables à la lumière, fournissent un degré élevé de permanence et conservent leurs caractéristiques physiques après des expositions prolongées à la chaleur seule ou associée à une source de lumière ultraviolette.

On peut pour rendre transparente la matière première pour papier opérer de différentes manières. On peut par exemple plonger le stock pour papier dans une solution de polypropylène pour assurer une imprégnation complète, enrouler le papier humide sur un cylindre et laisser le rouleau de papier humide reposer pendant une période de quatre jours à une semaine. Le papier est alors chauffé de manière à le sécher en éliminant le solvant.

Le papier peut également être imprégné par application de la solution de polypropylène sur une des faces du papier avant sensibilisation par un diazo et être séché presque immédiatement pour enlever le solvant. Dans un tel procédé il est inutile de rebobiner le papier rendu transparent ou le conserver à l'état humide sous forme de rouleaux comme il est recommandé dans la variante précédemment décrite du procédé. Dans cette variante du procédé le dos du papier est humidifié sur la face placée sur la toile métallique et est ensuite sensibilisé par un diazo. Dans une autre variante encore, le papier brut est d'abord humecté côté toile métallique puis sensi-

bilisé par un diazo du côté feutre. On applique alors une solution contenant une résine de polypropylène ou des mélanges de celle-ci avec d'autres résines incolores précédemment mentionnées sur le côté face à la toile métallique du papier sensibilisé par un diazo. Le papier traité est alors séché à une température élevée de manière à obtenir une matière transparente propre à la production d'impressions diazotypes intermédiaires. Les variantes ci-dessus décrites du procédé permettent d'utiliser les divers types d'installation pour obtenir un produit final ayant le degré désiré de transparence.

Si le papier doit être utilisé pour la fabrication de papier à calque, il n'est évidemment ni humecté ni sensibilisé. Au contraire, pour le papier pour tracés, il est converti en feuilles ou rouleaux à la demande.

Si on le désire on peut ajouter un ou plusieurs colorants à la solution pour rendre transparent le papier de base afin de le teinter. Ces colorants sont de la variété soluble dans les huiles et doivent être solubles et compatibles avec les solvants utilisés pour dissoudre le polypropylène. Parmi les colorants estimés convenables on peut citer l' « Alizarine Irisol N Powder Oil Soluble Dye » et l' « Heliogen Blue Oil Soluble Dye », qu'on trouve tous deux dans le commerce et qui sont vendus par la General Dyestuff Corporation.

Les exemples suivants illustrent l'invention mais ne sont nullement limitatifs.

Exemple 1. — On a dissous 30 parties de polypropylène « Amopol C 60 » dans 70 parties en volume de solvant naphta. On a plongé du papier à 100 % de chiffons dans la solution jusqu'à imprégnation complète du papier. On a alors enroulé le papier humide en rouleau et on l'a laissé reposer pendant une période d'une semaine. On a séché le papier en le chauffant au-dessus du point d'ébullition du solvant naphta. Le papier peut alors être utilisé pour être sensibilisé par des diazo ou directement comme papier à calque.

On a appliquée une formule pour humectage dorsal côté toile métallique au moyen de la solution suivante et séché le papier.

Eau	100	ml
Ethylène-glycol	4	ml
Saponine	0,15	g

On a alors sensibilisé le papier ainsi traité côté feutre au moyen de la formule sensibilisante en sépia et on l'a séché.

Eau	100	ml
Acide citrique	7	g
Thiouurée	5	g
Résorcine	2	g
'Chlorozincate de 4-(N-méthyl-N-hydroxy-éthyl)-aminobenzénediazonium	4	g
Saponine	0,15	g

Après conversion le papier est prêt pour l'usage comme papier intermédiaire, après exposition à une source de lumière ultraviolette sous un motif dans une machine à impression en blanc et développement

par passage dans une chambre à ammoniac de la machine pour former une copie du modèle. Les impressions transparentes peuvent alors être utilisées comme original diazo pour fabriquer d'autres reproductions sur un papier diazo normal plus opaque à grande vitesse. Le procédé rendant transparent de cet exemple permet une vitesse de reproduction 30 à 60 % plus grande que celle qu'on obtiendrait avec un papier n'ayant pas été rendu transparent.

Exemple 2. — On a dissous 30 parties en volume de polypropène dans 70 parties en volume de toluène. On a immérité dans cette solution du papier à 100 % de pâte au sulfite pour en assurer l'imprégnation complète. On a alors enroulé le papier en rouleau et on l'a laissé reposer pendant une période de sept jours. On a alors séché le papier pour chasser le toluène. Le papier peut être utilisé directement comme papier pour tracés ou être sensibilisé comme intermédiaire diazo.

Exemple 3. — On a plongé du papier à 25 % de chiffon et 75 % de pâte au sulfite dans la solution suivante,

Xylène	70 ml
Polypropène qualité C-60	30 ml

jusqu'à ce que le papier soit complètement imprégné de solution. On a alors laissé reposer le papier pendant une période d'une semaine après quoi on l'a séché en le chauffant au-dessus du point d'ébullition du solvant. On a alors appliqué une formule d'humectage dorsal comme dans l'exemple 1 sur le côté du papier face à la toile métallique et on l'a séché. Le papier ainsi traité a été alors sensibilisé côté feutre au moyen de la formule sensibilisante suivante et séché.

Eau	100 ml
Acide citrique	4 g
Acide borique	2 g
Thiouurée	5 g
2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényle	2 g
Sel double de chlorure de zinc et de p-diazodiéthyl-aniline	3 g

Le papier ainsi sensibilisé peut être utilisé de la même manière que dans l'exemple 1.

Exemple 4. — On a enduit un papier rendu transparent préparé comme il est décrit dans l'exemple 1 à l'aide d'une émulsion d'halogénure d'argent à grand contraste. Après exposition sous un négatif, traitement habituel au moyen d'une solution révélatrice en noir et blanc contenant un agent de développement d'halogénure d'argent, arrêt brusque du développement, fixage, lavage et séchage on a obtenu une impression positive d'une excellente qualité picturale et d'une grande transparence utilisable en projection ou en reproduction.

Les exemples suivants montrent le mélange de polypropène avec d'autres résines pour obtenir un papier transparent convenable.

Exemple 5.

Toluène	70 ml
Polypropène C-60	15 ml

Polystyrène PS-2 15 g
Un papier imprégné au moyen de cette solution a donné des impressions d'une transparence excellente après enduisage au moyen d'une solution diazotype sensibilisante comme décrit dans l'exemple 1. Le polystyrène PS-2 est une résine de polystyrène du commerce fabriquée par la Dow Chemical Company.

Exemple 6.

Toluène	70 ml
Polypropène C-60	15 ml
Résine Dow V-2	15 ml

Un papier imprégné au moyen de cette solution et enduit d'une solution diazotype sensibilisante comme il est décrit dans l'exemple 1 a donné des impressions d'une transparence excellente. La résine Dow V-2 est une résine du commerce vendue par la Dow Chemical Company et provenant du bétaméthylstyrène.

Bien entendu la caractéristique critique de l'invention réside dans l'usage du polypropène pour rendre transparente la pâte pour papier devant être utilisée dans la fabrication des papiers à calque ou des papiers intermédiaires diazo. Le polypropène peut être utilisé avec une petite quantité, par exemple 5 à 10 %, d'une résine incolore compatible comme le polystyrène, si on le désire.

Quand le papier doit être utilisé dans la formation de papiers intermédiaires diazo on peut utiliser un quelconque des diazoïques usuels. Par exemple on peut utiliser le diazoïque dérivé de la N,N-diéthyl-2-éthoxy-p-phénylène-diamine, de la N-éthyl-2-méthyl-p-phénylène-diamine, de la N,N-bis(béta-hydroxyéthyl)-p-phénylène-diamine, les composés diazo décrits dans le brevet des Etats-Unis n° 2.298.444 publié le 13 octobre 1942 pouvant être substitués en positions 2 et 5 du noyau benzénique par des groupes éthoxy, propoxy, butoxy, etc.

Ce qui a été dit relativement aux diazo s'applique également aux composés copulants. Ainsi, outre les agents copulants des exemples, on peut utiliser le 2,5-xylénol, le 2,3-dihydroxynaphthalène, le 1,8-dihydroxynaphthalène, la résorcine, l'octyl-résorcine, la p-méthyl-N-phényl-pyrazolone, l'acide bétarésorcylique, l'amide de l'acide bétarésorcylique, l'acide 2-hydroxynaphthalène-3,6-disulfonique, l'acide H, l'acétyl-acétanilide ou l'acide 2,3-dihydroxynaphthalène-6-sulfonique. En bref, la formule sensibilisante et la formule d'humectage dorsal sont classiques.

La quantité de polymère relativement au solvant varie avec le poids du papier et le degré de transparence désiré. Ce sont des facteurs faciles à évaluer par un technicien.

La présente invention peut faire l'objet de diverses variantes évidentes à l'homme de l'art. Par exemple, le papier rendu transparent convient également à l'utilisation dans le procédé de transfert par diffusion de sels d'argent, après enduisage au moyen d'une couche de colloïde comme une couche de gélatine ou d'alcool polyvinyle contenant des noyaux de réduction comme de l'argent, du sulfure d'argent, etc., en suspension colloïdale.

[1.399.903]

— 4 —

RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

1° Un procédé pour rendre transparente une matière première pour papier à calque et papier photosensible pour reproductions consistant à imprégner le papier au moyen d'une solution dans un solvant organique d'une résine formée essentiellement de polypropène, à maintenir le papier à l'état imprimé jusqu'à imprégnation complète puis à le sécher en chassant le solvant.

2° Dans un tel procédé les caractéristiques complémentaires suivantes, considérées séparément ou dans leurs diverses combinaisons techniquement possibles :

a. Le solvant est le solvant naphta, le xylène ou le toluène;

b. L'imprégnation complète est obtenue en bobinant le papier humide en un rouleau et en le laissant au repos pendant une période de quatre jours à une semaine;

c. Le papier rendu transparent est humecté au dos pour éviter qu'il se recourbe puis est sensibilisé à l'aide d'une solution diazo sensibilisante;

d. Le papier rendu transparent est enduit d'une émulsion d'halogénure d'argent;

e. Le papier contient 25, 50, 75 ou 100 % de chiffons ou 100 % de pâte au sulfite.

3° Le produit industriel nouveau que constitue une matière première rendue transparente pour papier à calque ou pour papier photosensible de reproduction, complètement imprégnée d'une résine formée essentiellement de polypropène.

4° Dans un tel produit les caractéristiques complémentaires suivantes considérées isolément ou dans toutes leurs combinaisons techniquement possibles :

a. La matière première est sensibilisée à l'aide d'une solution diazo pour produire un papier intermédiaire diazo transparent;

b. Le papier rendu transparent porte une émulsion d'halogénure d'argent.

Société dite :

GENERAL ANILINE & FILM CORPORATION

Par procuration :

HARLÉ & LÉCHOPIEZ

Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15^e).